

- [1] Адомайтис Э., Галдикас А., Шабунина Г. Г. ФТТ, 1987, т. 29, № 1, с. 266—268.
 [2] Ping-Pei Ho, Lam W., Katz A. et al. J. Quant. El., 1986, vol. 22, N 1, p. 205—208.
 [3] Бержанский В. Н., Чернов В. К. ФТТ, 1980, т. 22, № 10, с. 3179—3181.
 [4] Викторавичюс В., Галдикас А., Гребинский С. и др. Лит. физ. сб., 1987, т. 27, № 4, с. 448—454.
 [5] Johnson A. M. In: Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, v. II. Ed. by R. R. Alfano. Ac. Press, New York, 1984.
 [6] Рыбкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963, с. 484.
 [7] Harbecke G., Lehmann H. W. Sol. St. Commun., 1978, vol. 8, N 16, p. 1281—1285.
 [8] Кунькова З. Э., Голик Л. Л., Паксева В. Е. ФТТ, 1983, т. 25, № 6, с. 1877—1879.
 [9] Абакумов В. Н., Перель В. И., Ясиевич И. Н. ФТП, 1978, т. 12, № 1, с. 3—32

Институт физики полупроводников АН ЛитССР
Вильнюс

Поступило в Редакцию
20 октября 1987 г.

УДК 539.21

Физика твердого тела, том 30, в. 11, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 11, 1988

ВЛИЯНИЕ ЭНТРОПИЙНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ $Pb_xCd_{1-x}F_2$

М. Я. Валах, И. Косацкий, Э. Ю. Кушнур,
А. П. Литвинчук, Г. Г. Тарасов

Кристаллы PbF_2 со структурой флюорита являются представителями одного из типов суперионных соединений с анионной проводимостью. Фазовый переход в высокопроводящее состояние связан с «плавлением» подрешетки фтора. В ряду однотипных соединений BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 фторид свинца характеризуется наименьшей температурой перехода в суперионное состояние $T_c \approx 705$ К [1], что связано с особенностями энергетической структуры и межатомных взаимодействий в этом кристалле [2]. В отличие от идеального кристалла разупорядочение структуры примесного кристалла в значительной степени определяется внедренными атомами. Последние в случае неизоэлектронной примеси приводят как к увеличению концентрации вакантных узлов или междоузельных ионов, так и к существенному изменению энергетики дефектов Френкеля. В кристаллах с изоэлектронными катионными примесями происходит замещение в «жесткой» подрешетке. Это на первый взгляд не должно влиять на характер разупорядочения анионной подрешетки фтора. Однако, как показано ниже, для твердых растворов замещения суперионных проводников $Pb_xCd_{1-x}F_2$ наблюдаются аномалии их тепловых свойств, обусловленные изменением межатомных взаимодействий.

Экспериментальные исследования фазовых переходов в кристаллических твердых растворах $Pb_xCd_{1-x}F_2$ компонентного состава $0.42 \leq x \leq 1$ выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии на ДСК-2 («Сетарам», Франция). Образцы массой около 70 мг в запаянных на воздухе кварцевых ампулах нагревали со скоростью 5 К/мин в интервале температур 298—850 К. Измерения с меньшими скоростями сканирования показали, что выбранная скорость гарантировала квазиизотермические условия эксперимента. Приведенные ниже экспериментальные результаты получены по стандартной методике [3]. До и после измерения кривой ДСК образца в тех же условиях осуществлялись базовые сканирования с пустыми чашками и соответствующая базовая линия вычиталась из кривой ДСК. Градуировка калориметра по температуре осуществлялась

по точке плавления T_m . Точность экспериментальных измерений кривых ДСК не хуже 2 К по температуре и 3 % по энергетической шкале.

Кривые ДСК представлены на рис. 1. Особенности на кривых при температурах, много меньших температуры плавления образцов, связаны с фазовым переходом порядок—беспорядок [1]. С изменением компонентного состава твердых растворов существенно изменяется температура суперионного перехода (точки на рис. 2 отвечают абсолютным максимумам кривых ДСК). Одновременно видны появление и модификация структуры на кривых ДСК. По нашему мнению, наблюдаемые аномалии связаны с изменением локальной симметрии узлов разупорядочивающейся анионной подрешетки в присутствии примесных катионов Cd. Для кристаллов $Pb_xCd_{1-x}F_2$ со структурой флюорита [5] реализуется пять типов ближайшего окружения аниона фтора, отличающихся взаимозаменяемыми катионами и, соответственно энтальпией образования дефекта Френкеля.

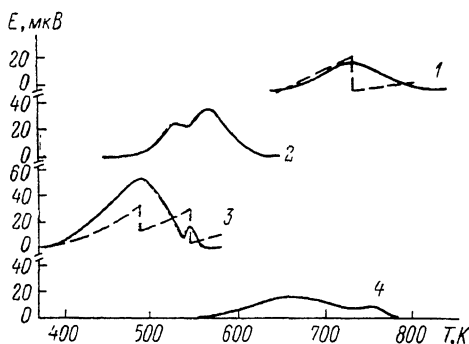


Рис. 1. Кривые ДСК кристаллов $Pb_xCd_{1-x}F_2$ (сплошные линии), нормированные на 1 ммоль вещества. $x=1$ (1), 0.82 (2), 0.60 (3), 0.42 (4). Штриховые кривые — расчет.

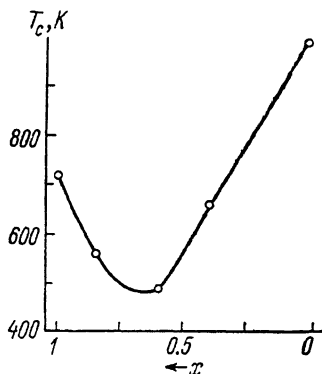


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры суперионного перехода в системе твердых растворов $Pb_xCd_{1-x}F_2$. Данные для CdF_2 взяты из [4].

С учетом этого экспериментально обнаруженные особенности могут быть качественно проанализированы в рамках феноменологического подхода [6], учитывающего как взаимодействие дефектов, так и различие энергий их образования. В случае пяти типов возможных ячеек выражение для свободной энергии разупорядочивающегося суперионика имеет вид

$$\begin{aligned}
 f \equiv F/N_s = & \sum_{i=1}^5 E_i c_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^5 \alpha_{ij} c_i c_j (1 + \delta_{ij}) + \\
 & + kT \left[(1-c) \ln(1-c) + c \ln(c) + \sum_{i=1}^5 (m_i - c_i) \ln(m_i - c_i) + \right. \\
 & \left. + \sum_{i=1}^5 c_i \ln(c_i) - \sum_{i=1}^5 m_i \ln(m_i) + 3c \ln(\Gamma) \right], \quad (1)
 \end{aligned}$$

где N_s — число узлов анионной подрешетки; индекс $i=1, \dots, 5$ отвечает номеру конфигурационной реализации; E_i , c_i — энергия образования и концентрация соответствующих дефектов ($c = \sum_{i=1}^5 c_i$); α_{ij} — параметры, характеризующие взаимодействие подвижных дефектов; $m_i N_s$ — число междуузельных положений в ячейках i -й конфигурации, в которые могут выходить анионы (для структуры флюорита $\sum_{i=1}^5 m_i = 0.5$); Γ — усредненное по реализациям отношение колебательных частот аниона в междуузельном положении и узле.

Равновесная концентрация подвижных дефектов определяется из условия $\partial f/\partial c=0$, что с учетом (1) дает

$$\ln\left(\frac{c}{1-c}\right) + \sum_{i=1}^5 \ln\left(\frac{c_i}{m_i - c_i}\right) = -3 \ln(\Gamma) - \frac{1}{kT} \times \\ \times \left[-\sum_{i=1}^5 E_i + \sum_{i=1}^5 \sum_{j \geq i}^5 \alpha_{ij} (c_i + c_j) \right], \quad (2)$$

а теплоемкость вычисляется по формуле

$$C_p = \frac{1}{k^2 T^2} \frac{\left[\sum_{i=1}^5 E_i - \sum_{i=1}^5 \sum_{j \geq i}^5 \alpha_{ij} (c_i + c_j) \right]^2}{\frac{1}{c(1-c)} + \sum_{i=1}^5 \frac{m_i}{c_i(m_i - c_i)} - \frac{2}{kT} \sum_{j \geq i}^5 \alpha_{ij}}. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) могут быть численно решены методом последовательных приближений в случае существенно отличающихся концентраций c_i , что реализуется при заметно разнящихся энергиях образования дефектов E_i . Вид знаменателя в (3) указывает на возможность реализации нескольких особенностей в зависимости $C_p(T)$.

Расчет температурной зависимости теплоемкости в предельных случаях чистых кристаллов ($x=1$ и $x=0$) выполнен с учетом известных значений энергии образования дефектов Френкеля в кристаллах PbF_2 ($E_1=0.94$ эВ [7]) и CdF_2 ($E_2=2.10$ эВ [8]) при следующих значениях параметров: $\alpha_{11}=1.92$ эВ, $\alpha_{22}=2.50$ эВ, $\Gamma_1=0.21$, $\Gamma_2=0.36$. Соответствующая штриховая кривая для PbF_2 приведена на рис. 1. Естественно предположить изменение энергии образования дефектов для ячеек, содержащих как ионы Pb, так и Cd. Исходя из данных экспериментального исследования температурной зависимости ионной проводимости кристаллов $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ при $x \approx 0.5$ [9], соответствующее эффективное значение E_3 выбрано равным 0.60 эВ. В этом случае при значениях параметров $\Gamma_3=0.50$, $\alpha_{33}=2.20$ эВ, $\alpha_{12}=\alpha_{13}=\alpha_{23}=1.41$ эВ, $m_1=0.3$, $m_2=0$,¹ $m_3=0.2$ и приведенных выше E_1 , E_2 , α_{11} , α_{22} удается правильно описать экспериментально наблюдаемую температурную зависимость C_p для твердого раствора (штриховая кривая 3 на рис. 1).

В использованном упрощенном варианте модели изменению компонентного состава соответствует изменение соотношения концентраций «чистых» и «смешанных» ячеек, т. е. соотношение параметров m_1 , m_2 , m_3 . При $m_1 \rightarrow 0.5$ ($x \rightarrow 1$) и $m_2 \rightarrow 0.5$ ($x \rightarrow 0$) правильно описываются предельные случаи чистых кристаллов PbF_2 ($T_c=710$ К) и CdF_2 ($T_c=983$ К).

Таким образом, экспериментально наблюдаемые особенности фазового перехода твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ в высокопроводящее состояние могут быть качественно интерпретированы с учетом примесно индуцируемой неэквивалентности узлов анионной подрешетки и их статистическим распределением, определяющим конфигурационную энтропию кристалла в целом. Наличие низкоэнергетических состояний даже с малыми концентрациями приводит не просто к уширению температурной области фазового перехода, но и к многоступенчатому характеру его развития. При этом температура перехода значительно понижается. Указанные аномалии процессов анионного разупорядочения в системе твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ отражают сложный характер перестройки катион-анионных взаимодействий, обусловленный отличием электронной оболочки Pb^{2+} сравнительно с Cd^{2+} .

¹ Численное значение m_3 не определяет особенностей обсуждаемых кривых для $x > 0.05$ в температурной области $T \leq 700$ К из-за значительной величины E_2 и соответственно $c_2 \ll c_1, c_3$.

- [1] Шапиро С. М., Рейдингер Ф. В кн.: Физика суперпроводников / Под ред. М. Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
- [2] Kosacki I., Hibner K., Litvinchuk A. P., Valakh M. Ya. Sol. St. Commun., 1986, vol. 57, N 8, p. 729—733.
- [3] Andersen N. H., Clausen K., Kjems J. K. Sol. St. Ionics, 1983, vol. 9/10, N 3, p. 543—548.
- [4] Manasreh M. O., Pederson D. O. Phys. Rev., 1985, vol. B31, N 12, p. 8153—8156.
- [5] Kosacki I., Dynowska E. J. Crystal Growth, 1980, vol. 50, N 3, p. 575—577.
- [6] Wiedersich H., Jonston W. V. J. Phys. Chem. Sci., 1969, vol. 30, N 4, p. 475—482.
- [7] Samara G. A. J. Phys. Chem. Sol., 1979, vol. 40, N 7, p. 509—522.
- [8] Süptitz P., Briuk E., Becker D. Phys. St. Sol. (b), 1972, vol. 54, N 2, p. 713—716.
- [9] Балах М. Я., Косацкий И., Литвинчук А. П., Тарасов Г. Г. ФТТ, 1985, т. 27, № 12, с. 3667—3671.

Институт полупроводников АН УССР
Киев
Институт физики Польской АН
Варшава

Поступило в Редакцию
1 декабря 1987 г.
В окончательной редакции
15 марта 1988 г.

УДК 621.315.592

Физика твердого тела, том 30, в. 11, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 11, 1988

ОСОБЕННОСТИ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ПЕРИОДИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. Н. Рудько

Успехи современной технологии в изготовлении многослойных структур и полупроводниковых сверхрешеток породили настоящую лавину экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению новых свойств, присущих таким системам [1]. Исследования охватили практически весь интервал энергий, характерных для физики твердого тела [2, 3]. По-видимому, интересных свойств можно ожидать и от неупорядоченных систем, если каким-либо образом создать в них периодическую модуляцию плотности состояний в окрестности уровня Ферми. В настоящей работе мы рассматриваем структуру, в которой периодически чередуются слои с сильно отличающимися значениями плотности состояний на уровне Ферми, так что в слоях толщиной d плотность состояний на уровне Ферми намного превышает аналогичную величину в слоях толщиной l . Первые слои будем называть проводящими, вторые — изолирующими. В качестве такой системы можно представить себе легированный и компенсированный полупроводник с различной степенью легирования или компенсации в чередующихся слоях или специальным образом изготовленный аморфный полупроводник [4].

Как известно, в режиме прыжков переменной длины проводимость тонкой пленки описывается законом Мотта [5]

$$\sigma \sim \exp \{ -(\bar{T}_0/T)^{1/2} \}, \quad (1)$$

где $\bar{T}_0 = \tilde{\beta} \alpha^2 / \tilde{g}(\mu) k$, $\tilde{\beta} \approx 14$, α^{-1} — эффективный борковский радиус локализованных состояний. Двумерная плотность состояний на уровне Ферми $\tilde{g}(\mu)$ связана с трехмерной плотностью состояний $g(\mu)$ очевидным соотношением $\tilde{g}(\mu) = dg(\mu)$, где d — толщина пленки. Рассмотрим трехслойную пленку, состоящую из двух проводящих слоев, разделенных изолирующим слоем толщиной l . Проводимость такой пленки может осуществляться двумя альтернативными путями: или посредством прыжков в проводящих слоях, и тогда удельная проводимость по-прежнему будет описываться выражением (1), или путем частых перескоков между проводя-